



REC'D 15 JUL 2003
WIPO PBT

EP03/3836

BEST AVAILABLE COPY

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 16 550.5

Anmeldetag: 15. April 2002

Anmelder/Inhaber: Schenectady International Inc.,
Schenectady, N.Y./US

Bezeichnung: Mikrokapseln zur Herstellung von lagerstabilen
ungesättigten Polymerzusammensetzungen

IPC: B 01 J, C 08 J, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Hell

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Mikrokapseln zur Herstellung von lagerstabilen ungesättigten
Polymerzusammensetzungen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln, die sich zur Formulierung von lagerstabilen Polymerzusammensetzungen, insbesondere von ungesättigten Polyesterharzen eignen, sowie deren Herstellung und Verwendung.

10 Mikrokapseln sind in der Fachliteratur bekannt. Es gibt solche, deren Kapselhülle aus Polyurethanen bestehen, wie z.B. in DE 198 40 582 und DE 198 40 583 beschrieben. Melaminharze sind in den DE 198 35 114, DE 198 33 347 ebenfalls als Materialien für Kapselhüllen beschrieben.

Die Verwendung von Kapseln zum Schutz der darin eingeschlossenen Chemikalie ist
15 ebenfalls bekannt. Über verkapselte bioaktive Substanzen gibt es viel Literatur. Aber auch andere Chemikalien werden in einer Polymerhülle eingeschlossen. In JP 01 279 930 A2 und JP 2 513 269 B2 wird die Einkapselung von Benzoylperoxid für die Kautschukvulkanisation beschrieben. In der JP 200 026 829 A2 wird ein Epoxydharzaddukt verkapselt, das als Kleber wirkt.

20 Die US 4,362,566 beschreibt den Einsatz von Mikrohohlkugeln, die mit einer peroxidhaltigen Paste gefüllt sind, zur Formulierung von ungesättigten Polyesterharzen. Das Material der Mikrohohlkugeln und ihre Herstellung wird nicht näher beschrieben. Mit einem Durchmesser von 20 µm sind sie recht grob.
25 Außerdem müssen die Hohlkugeln mechanisch zerstört werden, z.B. mittels einer geeigneten Pumpe oder eines Extruders, um das Peroxid freizusetzen. Damit ist die Verwendung der Formulierungen beschränkt auf Anwendungen, bei denen mechanische Einwirkung auf das System möglich sind, z.B. Verguß. Der Einsatz in einem Tauchbecken bringt keinen Fortschritt gegenüber einem herkömmlichen
30 System. Ein zusätzlicher Verfahrensschritt, der möglichst vollständigen Zerstörung der Mikrohohlkugeln dient, ist in jedem Fall bei der Verarbeitung notwendig.

- Ungesättigte Polyesterharze sind Formulierungen, die ungesättigte Polyester enthalten und die bei der Anwendung unter Polymerisation und Vernetzung zu duroplastischen Materialien aushärten (s. Römpp Chemie Lexikon, Auflage 1992, Seite 4822). Die Einsatzgebiete für ungesättigte Polyesterharze sind unter anderem
- 5 auch die Herstellung von Formteilen und Halbzeugen aus glasfaserverstärkten Gießharzen (H.Hagen in Glasfaserverstärkte Kunststoffe, Springer, 1956, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie), die Imprägnierung von elektrischen Wicklungen (M. Winkeler et al. in New developments in unsaturated polyester resins used for electrical insulation, EIC Technical Conference, Cincinnati, 2001).

10

Ungesättigte Polyester sind Polykondensationsprodukte aus Mischungen von bifunktionellen Carbonsäuren oder deren Derivaten (Anhydride, Ester, u.s.w.) von denen mindestens eine ungesättigt sein muß und bifunktionellen Alkoholen und/oder Epoxydharzen.

15

Üblicherweise werden als Säuren Adipin-, Glutar-, Phthal-, Isophthal-, Terephthalsäure im Gemisch mit Maleinsäure (-anhydrid), Fumarsäure, Diels-Alder-Addukten von Maleinsäureanhydrid und Cyclopentadien, in einigen Fällen Acryl- und Methacrylsäure verwendet.

20

Als difunktionelle Alkohole verwendet man Ethylen-, Diethylen-, Propylen-, Dipropylen-, Neopentylglycol sowie 1,4-Butandiol, Bisphenol-A-diglycidylether und viele andere mehr.

25

Verzweigte ungesättigte Polyester erhält man durch die Verwendung von trifunktionellen Molekülen, wie z.B. Trimellithsäureanhydrid, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat.

30

In Kombination mit ungesättigten Monomeren sind ungesättigte Polyester durch Härter (d. h. Polymerisationsstarter) polymerisierbar.

Als ungesättigte Monomere sind z. B. einsetzbar vinylische Monomere wie z. B. Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam,

(Meth)Acrylate wie z. B. Methylmethacrylat, Vinylether wie z. B.

Cyclohexylvinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, u.s.w.. Bifunktionelle Monomere zur Erhöhung der Vernetzungsdichte wie z.B. Diallylphthalat, Divinylbenzol, 1,6-Hexandiol-diäcrylat, Tetraethylenglycoldivinylether sind ebenfalls im Einsatz.

- 5 Eingesetzt werden mit dem gleichen Zweck auch polyfunktionelle Moleküle wie z. B. Trimethylpropantriäcrylat, Trimethylolpropantrivinylether, Trimethylolpropantriälylether.

Zusätzlich enthalten ungesättigte Polyesterharze in der Regel Polymerisationsstarter,

- 10 Beschleuniger sowie Stabilisatoren. Sie können, je nach Verwendungszweck, Pigmente, Weichmacher, Antistatika, Füll- und Verstärkungsstoffe enthalten.

Als Polymerisationsstarter kommen hauptsächlich Peroxide, wie z.B. tert-Butylperbenzoat, Dicumylperoxid, u.s.w. zum Einsatz (siehe auch technische

- 15 Merkblätter der verschiedenen Peroxidhersteller). Als nichtperoxidische Polymerisationsstarter, die geeignet sind für den Einsatz in ungesättigten Polyesterharzen, seien C-C-labile Härter genannt. In der DE 21 31 623 werden lineare Silylether beschrieben, die dafür einsetzbar sind. In der DE 26 32 294 werden Silylether des Benzpinakols beschrieben, die sich ebenfalls als
- 20 Polymerisationsstarter für radikalisch initiierebare Polymerisationsreaktionen verwenden lassen.

Ungesättigte Polyesterharze, die mit einem Polymerisationsstarter formuliert sind, sind aktiviert und haben damit bei Raumtemperatur eine begrenzte Haltbarkeit.

- 25 Stand der Technik ist daher, entweder Harz und Polymerisationsstarter separat zu lagern und erst vor der Verwendung zu mischen oder durch eine sorgfältige Formulierung mit den Komponenten Harz, Härter und Stabilisatoren die Reaktivität und die Lagerstabilität zu optimieren. Als Stabilisatoren werden heute, dem Stand der Technik gemäß, Chinone, z.B. p-Benzochinon u.a. und/oder substituierte
- 30 Phenole, z.B. di-tertiär Butylphenol, u.s.w. verwendet. Beide Varianten sind für den Verarbeiter nicht optimal, da sie zusätzlichen Aufwand bedeuten, denn entweder müssen das von Harz und Polymerisationsstarter gemischt oder die aktivierten Harze

bei möglichst niedrigen Temperaturen gelagert werden, um eine entsprechend gute Lagerstabilität zu haben.

- Die vorliegende Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein lagerstabiles
- 5 Einkomponentensystem enthaltend Polymerisationsstarter und ungesättigtes Polymerzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, die sich in den üblichen Anwendungen einsetzen und auf den üblichen Anlagen verarbeiten lassen
- Diese Aufgabe wird durch Mikrokapseln enthaltend wenigstens einen Polymerisationsstarter gelöst.

10

Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei der normaler Lagerung insbesondere bei Raumtemperatur stabil sind und erst bei höherer Temperatur zerfallen und dabei den Polymerisationsstarter freisetzen.

- Die Mikrokapseln sind vorzugsweise derart ausgestaltet, daß sie bei der
- 15 Härtungstemperatur der zu härtenden ungesättigten Polymerzusammensetzungen zerfallen. Dadurch wird der Polymerisationsstarter freigesetzt, so daß die Polymerisation gestartet werden kann.

- Die Kapselhülle enthält vorzugsweise organische Polymere. In einer bevorzugten
- 20 Variante besteht sie aus diesen. Hierbei können die Polymere eingesetzt werden können, die im Stand der Technik für Mikrokapseln beschrieben sind. Hierzu zählen z. B. Polyurethane oder Melaminharze. Bevorzugt werden für die vorliegende Erfindung Epoxydharze als Kapselhülle eingesetzt.

- 25 Bei den in den Kapseln eingeschlossenen Polymerisationsstartern, kann es sich vorzugsweise um organische Peroxide handeln, wie z.B. tert.-butyl Perbenzoat, eine Paste von Dibenzoylperoxid in Dimethylphthalat. Weiter bevorzugt sind, C-C-labile Verbindungen wie z.B. in der DE 26 32 294 beschrieben. Bevorzugt wird ein C-C-labile Verbindung hergestellt aus Benzophenon und Methyltrichlorsilan.

- 30 Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln weisen vorzugsweise einem Durchmesser kleiner 20 µm, besonders bevorzugt von 3 bis 15 µm .

Die Mikrokapseln können in ungesättigte Monomer- oder Polymersysteme eingebracht werden und so lagerstabile Einkomponentensysteme erhalten werden.

- Solche Systeme sind vorzugsweise bei Raumtemperatur lagerstabil. Bei höherer Temperatur zerfallen die Kapselhüllen und die Polymerisationsstarter werden frei gegeben, so daß die Polymerisation starten kann. Vorzugsweise werden Kapselhüllen eingesetzt, die bei Härtungstemperatur der Polymerzusammensetzung zerfallen.
- 5

Als ungesättigte Polymere werden vorzugsweise Polyester oder imidmodifizierte Polyester eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Mikrokapseln werden vorzugsweise in Formulierungen eingesetzt, die

10

- a) ein oder mehrere ungesättigte Polyester, die in
- b) einem oder mehreren ungesättigten Monomeren gelöst sind .

15 Außerdem könnten die Formulierungen enthalten:

- c) Füllstoffe, Pigmente und diverse Hilfsstoffe
- d) Stabilisatoren und Beschleuniger
- d) einen Initiator der in Mikrokapseln aus Kunststoff eingeschlossen ist,

20

Die Formulierungen können vorzugsweise 0,1 – 10 Gew.-% des erfindungsgemäßen verkapselten Polymerisationsstarters, bevorzugt 0,5 - 8, besonders bevorzugt 1,0 – 5,0 % Gew.-% enthalten.

25

Erfindungsgemäß wurde Überraschenderweise festgestellt, daß für die Einstellung der gleichen Gelzeit (DIN 16945) der ungesättigten Polyesterharze weniger C-C-labiler Härter notwendig ist, wenn dieser in Form von Kapseln zugegeben wird.

30

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mikrokapsel. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß

- 5
- a) eine Lösung enthaltend einen Polymerisationsstarter für die zur Herstellung der Kapselhülle eingesetztes organisches Polymer hergestellt wird.
 - b) ein Lösung enthaltend das organische Polymer und Polymerisationsstarter hergestellt wird.
 - c) die Lösungen vermischt und
 - d) ggf. zu einem Pulver verarbeitet.

- 10 Im Schritt c) werden die beiden Lösungen a) und b) vorzugsweise bis zu einer Tröpfchengröße von 1 bis 20 μm , besonders bevorzugt von 3 bis 15 μm gemischt. Hierfür werden geeignete nach dem Stand der Technik bekannte Rührer eingesetzt. Bei Erreichen der gewünschten Tröpfchengröße wird die Rührerdrehzahl ggf. reduziert und das Gemisch ggf. bei einer Temperatur von 60 bis 90°C, vorzugsweise
- 15 von 75 bis 85°C gehalten. Danach wird ggf. abgekühlt. Das Pulver wird vorzugsweise durch Sprühtrocknung hergestellt. Hierfür kommt beispielsweise das Verfahren gemäß der EP 0 074 050 B1 in Betracht.

- 20 Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der beschriebenen Mikro kapsel zur Polymerisation von ungesättigten polymeren Zusammensetzungen, insbesondere Polyestern.

- 25 Ebenso werden die Mikro kapseln zur Herstellung von Einkomponentensystemen enthaltend die beschriebenen ungesättigten Polymere verwendet.

- Die erfindungsgemäßen Mikro kapseln und die beschriebenen Formulierungen enthaltend die Mikro kapseln können zur Herstellung von Gieß- und Tränkharden sowie von faserverstärkten Polymeren, insbesondere Polyesterharze eingesetzt werden. Diese können beispielsweise der Herstellung von Formteilen und
- 30 Halbzeugen dienen.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele näher beschrieben. Dabei wird die Herstellung der verkapselten Polymerisationsstarter beschrieben,

sowie beispielhaft deren Verwendung in der Formulierung von ungesättigten Polyesterharzen, welche die unterschiedlichsten Anwendungen haben können.

5 Beispiele

Beispiel 1 – Herstellung von Kapseln I

10 Aus 476 g Wasser, 3 g handelsüblichen Schutzkolloids, 21 g eines handelsüblichen anionischen Tensids, 6 g 2-Methylimidazol und 6 g eines handelsüblichen Epoxydharzhärters (z.B. Epicure 3271 von Shell) wird eine Lösung hergestellt.

15 Aus 325 g eines hochsiedenden Benzins, 26 g eines handelsüblichen Epoxidharzes (z.B. Epikote 828 von Shell) und 36 g des C-C-labilen Härters wird eine Lösung hergestellt.

20 Die beiden Lösungen werden gemischt und mit einem schnell laufenden Rührer (ca. 2000 U/min) fein ineinander verteilt. Wenn die gewünschte Tröpfchengröße, z.B. 10 µm erreicht wird, wird die Umdrehungszahl zurückgenommen und der Ansatz mehrere Stunden bei 80°C gehalten. Danach wird abgekühlt und das erhaltene Material sprühgetrocknet. Man erhält ein feines Pulver, das aus dem Härter in einer Epoxydharzschale besteht.

25 Beispiel 2 – Herstellung von Kapseln II

Aus 400 g Wasser, 3 g eines handelsüblichen Schutzkolloids, 24 g eines anionischen Tensids, 7 g 2-Methylimidazol und 4 g Diethylentriamin wird eine Lösung hergestellt.

30 Aus 300 g eines handelsüblichen hochsiedenden Benzins, 100 g eines hochsiedenden Ethers, 52 g eines handelsüblichen Epoxynovolaks (z.B. ECN 1273 von DOW) und 100 g des C-C-labilen Härters wird eine Lösung hergestellt.

- Die beiden Lösungen werden gemischt und mit einem schnell laufenden Rührer (ca. 5000 U/min) fein ineinander verteilt. Wenn die gewünschte Tröpfchengröße, z.B. 15 µm erreicht ist, wird die Umdrehungszahl zurückgenommen und der Ansatz wird mehrere Stunden bei 80°C gehalten. Danach wird abgekühlt, und das erhaltene
- 5 Material sprühgetrocknet. Man erhält ein feines Pulver, das aus dem Härter in einer Epoxydharzschale besteht.

Beispiel 3 – Ungesättigtes Polyesterharz 1 mit Kapseln I

- 10 Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 1% der Kapseln I formuliert. Die Gelzeit der Zusammensetzung beträgt bei 120°C 8 Minuten. Die Topfzeit bei 40°C 52 Tage. Werden 2% Kapseln verwendet, beträgt die Gelzeit 6 Minuten bei 120°C und die Topfzeit bei 40°C
- 15 ebenfalls 52 Tage. Damit ist die Topfzeit bei 40°C unabhängig von der Menge der eingesetzten Kapseln.

Beispiel 4 – Vergleichsbeispiel

- 20 Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 0,5% C-C-labilem Härter formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 3,3 Minuten. Die Topfzeit bei 40°C 24 Tage. Wird 1% Härter verwendet, beträgt die Gelzeit 3 Minuten und die Topfzeit bei 40°C 4 Tage.

25

Beispiel 5 – Vergleich der Aktivitäten

- Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei
- 30 23°C hat, wird mit 0,5% C-C-labilem Härter formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 3,3 Minuten. Werden 3% Kapseln I (in diesem Fall beträgt die Härtermenge aus den Kapseln I 0,3%) verwendet, beträgt die Gelzeit 3,8 Minuten bei 120°C. Trotz geringer Härtermenge werden vergleichbare Gelzeiten erhalten.

Beispiel 6 – Weißharz

- 5 Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, wird mit 40% Titandioxid pigmentiert und danach mit 2% Kapseln I formuliert. Eine Drosselspule wird damit imprägniert, und danach wird sie 2 Stunden bei 140°C gehärtet. Die Durchtränkung war in Ordnung.

10

Beispiel 6 – Gießharz

- 15 In ein ungesättigtes Polyesterharz, das 35% Styrol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 25 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 500 mPas bei 23°C hat, werden 10% Glaskurzfaser und 30% Dolomit eingearbeitet. Danach wird mit 2 % Kapseln I formuliert. Damit hergestellte Normstäbe wurden 2 Stunden bei 140°C gehärtet. Aussehen und Ausprüfung entsprechen dem Standard.

Beispiel 7 – Ungesättigtes Polyesterharz 2 mit Kapseln II

20

- 25 Ein ungesättigtes Polyesterharz, das 40% Vinyltoluol enthält, dessen Harzkomponente eine Säurezahl von 10 mg KOH/g hat und das eine Viskosität von 350 mPas bei 23°C hat, wird mit 1% der Kapseln II formuliert. Die Gelzeit beträgt bei 120°C 5 Minuten. Eine Lagerung der Harzformulierung bei Raumtemperatur zeigt nach 200 Tagen keine Veränderung in Viskosität und Reaktivität.

30

Patentansprüche:

1. Mikro kapseln enthaltend wenigstens einen Polymerisationsstarter
- 5 2. Mikro kapseln nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß sie Polymerisationsstarter für ungesättigte Polyesterharze enthalten.
- 10 3. Mikro kapseln nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsstarter Radikalstarter sind.
- 15 4. Mikro kapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisationsstarter C-C-labilen Verbindungen sind.
- 20 5. Mikro kapseln nach einem der Ansprüche 1-4,
dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhülle derart ausgestaltet, daß sie bei Härtungstemperatur der zu härtenden Polymerzusammensetzung zerfällt.
- 25 6. Mikro kapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhülle organische Polymere enthält oder hieraus besteht.
- 30 7. Mikro kapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, daß die Kapselhülle Polyurethane, Melaminharze oder Exoxidharze oder Gemische von wenigstens zwei der genannten Verbindungen enthält oder aus den genannten Verbindungen besteht.

8. Verfahren zur Herstellung der Mikrokapseln nach einem der Ansprüche 1 bis 7
dadurch gekennzeichnet, daß
- 5 a) eine Lösung enthaltend einen Polymerisationsstarter für die zur Herstellung der Kapselhülle eingesetztes organisches Polymer hergestellt wird.
- b) ein Lösung enthaltend das organische Polymer und Polymerisationsstarter hergestellt wird.
- 10 c) die Lösungen vermischt und
- d) ggf. zu einem Pulver verarbeitet.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt c) die Lösungen bis zu einer
- 15 Tröpfchengröße von 1 bis 20 μm vorzugsweise von 3 bis 15 μm miteinander verrührt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, daß aus Schritt c) erhaltene Gemisch in Schritt
- 20 d) abgekühlt und sprühtgetrocknet wird.
11. Verwendung der Mikrokapseln nach Anspruch 1 bis 6 zur Polymerisation von Polyesterharzen.
- 25 12. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von Gieß- und Tränkeharzen für die Elektroindustrie.
13. Verwendung nach Anspruch 11 zur Herstellung von faserverstärkten ungesättigten Polyesterharzen.
- 30

Zusammenfassung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Mikrokapseln enthaltend Polymerisationsstarter, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.